

# 一般化超球面探索法に乗数法を用いた水およびホルムアルデヒド分子の 相対配置の探索

○高田谷 吉智<sup>1</sup>,山門 英雄<sup>2</sup>,大野 公一<sup>3,4</sup>

(和歌山大院システム工<sup>1</sup>,和歌山大システム工<sup>2</sup>,量子化学探索研究所<sup>3</sup>,東北大院理<sup>4</sup>)

**【序】** これまでに我々は、結晶構造を予測するにあたって、効率よく探索を進めるための手法の開発を行っており、一般化超球面探索法<sup>1)</sup>を用い分子形状を固定することにより、ホルムアルデヒドやベンゼン、アセン類の分子の相対配置探索を試みてきた<sup>2-4)</sup>。将来的に、任意の分子間や分子中の原子間の結合に制限を掛けた探索も視野に入れている。そこで本研究では、一般化超球面探索法に乗数法を用いることにより、水とホルムアルデヒドの二量体および三量体の相対配置探索を行った。

**【方法】** 一般化超球面探索法は、多変数関数の二次微分行列の固有値の平方根で固有ベクトルをスケールすることにより、エネルギー曲面上の極小値と鞍点を数多く探索することができる方法である。一般化超球面探索法に適用した変数は、原点付近に座標を固定した1分子以外の原子のカーテシアン座標 $(x, y, z)$ とした。乗数法は、拡張ラグランジュ関数 $L$ を用いた方法であり、目的関数 $f$ 、制約関数 $g$ 、未定乗数 $\lambda$ と定数 $\rho$  ( $\rho > 0$ )で構成される。今回、目的関数は、量子化学計算により計算した二量体および三量体の全エネルギーとし、制約条件は分子内の原子間の結合長に設けた。(水分子のO-H間は1.001 Å、ホルムアルデヒド分子のO-H間は1.100 Å、C=O間は1.250 Å)量子化学計算はGaussian09を用い、すべての探索で計算方法はMP2、基底関数は3-21Gまたは6-31Gとした。以下に、拡張ラグランジュ関数を示す。なお、今回はすべての探索で定数 $\rho$ は3とした。

$$L = f + \sum_{i=1}^n \lambda_n g_n + 1/2 \rho \sum_{i=1}^n g_n^2$$

ただし、 $\lambda$ には更新規則を設けており、 $\lambda_{k+1,n} = \lambda_{k,n} + \rho g_n$ とした。(nは制約条件の数)

**【結果】** 現在は、水およびホルムアルデヒドの二量体と三量体の全面探索が計算途中であり、そのうち水の三量体の探索では、構造最適化で得られた構造を含む平衡構造(EQ)が2種類得られている。初期構造は、乱数を用いて発生させ、その構造から構造最適化を行った構造(EQ0)を図1(a)に示す。構造最適化で得られた構造を初期構造とし、全面探索を行った結果、もう1種類の相対配置(EQ1)が探索され、理論計算により提案されている構造<sup>5)</sup>となった。その構造を図1(b)に示す。また、遷移構造(TS)が一つ得られており、EQ0とEQ1を結ぶTS(図1(c))であった。TSを経由するこの反応は、EQ0のO(7)-H(9)結合を中心とし、H(8)が回転することによりEQ1となる反応であることが分かる。

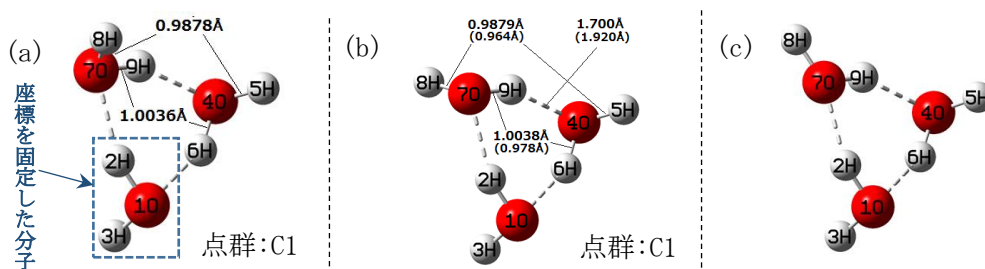


図1 (a)構造最適化で得られた水の三量体の相対配置と結合長(EQ0)、(b)全面探索で得られた水の三量体の相対配置と結合長(EQ1)、括弧内は文献値(MP2/aug-cc-pVDZ)、(c)EQ0とEQ1を結ぶ遷移構造(TS0)

**【結論】** 一般化超球面探索法に乗数法を用い、水およびホルムアルデヒドの相対配置の探索を行ったところ、現在ではすべての探索で全面探索が進んでおり、水の三量体の相対配置探索では、2種類のEQを自動的に探索することができ、先行研究で報告されている配置を再現できた。

## 【引用文献】

- [1] 大野 公一、長田 有人、前田 理、第4回分子科学討論会 2010 1E15.
- [2] 山門 英雄、澤田 裕、大野 公一、第6回分子科学討論会 2012 3P113.
- [3] 澤田 裕、山門 英雄、大野 公一、第93春季年会 2013 1PA-104.
- [4] 勝野 直也、高田谷 吉智、山門 英雄、大野 公一、第95春季年会 2016 3PA-256.
- [5] S. S. Xantheas and Thom H. Dunning Jr., *J. Phys. Chem.*, 1993, **99**, 8774.